

Über Darstellung und Eigenschaften
von Trialkylammonium-polywolframaten

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Ekkehard Birkholz
aus Halberstadt

D 188

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über Darstellung und Eigenschaften
von Trialkylammonium-polywolframaten

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Ekkehard Birkholz
aus Halberstadt

D 188



1. Berichtter: Prof. Dr. K.F. Jahr

2. Berichtter: Prof. Dr. J. Jander

Tag der mündlichen Prüfung: 17.2.1969

Tag der Promotion: 23. JUNI 1969

Inhaltsübersicht

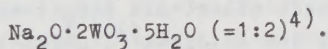
	Seite
I. Einleitung	1
II. Darstellung von Trialkylammoniumwolframaten	7
1. Tributylammoniumwolframate	7
a. Allgemeine Fällungsbedingungen	7
b. Fällung mit "echten" Metawolframatlösungen	8
c. Fällung mit "rezenten" Metawolframatlösungen	10
2. Tri-n-pentyl- und -i-pentylwolframate	15
a. Allgemeine Fällungsbedingungen	15
b. Fällungen mit "echten" Metawolframatlösungen	15
c. Fällung von Tri-i-pentylammoniumwolframaten mit "rezenten" Metawolframatlösungen	16
d. Fällung von Tri-n-pentylammoniumwolframaten mit "rezenten" Metawolframatlösungen	17
e. Eigenschaften der Tripentylammonium(1:5)-Wolframate	19
f. Analysenmethoden	19
III. IR-Spektren der Trialkylammoniumwolframate	20
1. Allgemeines	20
2. IR-Spektren der mit "echter" Metawolframatlösung erhaltenen Kristallisationsprodukte	20
3. IR-Spektren der mit "rezenten" Metawolframatlösungen gefällten Trialkylammonium(1:5)-Wolframate	22
IV. Röntgendiffraktogramme der Tributylammoniumwolframate	25
V. Molekulargewichtsbestimmungen an Trialkylammoniumwolframaten	27
1. Allgemeines	27
2. Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Dampfdruckosmometrie	27
a. Grundlagen der Osmometrie	27
b. Durchführung der Bestimmungen	28
c. Untersuchung der durch Fällung mit "echter" Metawolframatlösung erhaltenen Tripentylsalze	29

d. Versuche zur Molekulargewichtsbestimmung	30
der durch Fällung mit "rezipienter" Meta- wolframatlösung erhaltenen (1:5)-Wolframate	
3. Molekulargewichtsbestimmungen mit der	30
Ultrazentrifuge	
VI. Diskussion	32
VII. Zusammenfassung	36
VIII. Literaturverzeichnis	38

I. Einleitung

Bereits 1847 versuchte A. Laurent¹⁾ die zu jener Zeit bekannten kristallisierten wolframsauren Salze in Klassen zu unterteilen und ihnen klare Unterscheidungsmerkmale zuzuordnen. Nach Laurents Auffassung sollten sechs verschiedene Wolframattypen existieren. Definiert wurden die Salze zweckmäßig durch Angabe ihres "Base-Säure-Verhältnisses", d.h. ihres Verhältnisses basisches Oxid R_2O zu Wolframoxid, WO_3 . Obwohl Gibbs²⁾ 1879 die Vorstellungen A. Laurents korrigierte und nur drei Typen für existent hielt, nämlich die Ortho-, Para- und Metawolframate mit den Base-Säure-Verhältnissen 1:1, 5:12 und 1:4, wurde in der Folgezeit, auch unter Verwendung organischer Basen, noch eine Vielzahl von Verbindungen dargestellt und beschrieben, die von diesen Base-Säure-Verhältnissen mehr oder weniger stark abwichen. So wurden die Verhältnisse 1:2, 7:16, 9:22, 3:8, 1:3, 1:5, 3:16 diskutiert.

Souchay³⁾ gelangte 1943 zu der Auffassung, daß die Existenz anderer Verbindungsklassen als die der Gibbsschen Unterteilung entsprechenden entweder auf fehlerhafte Analyse oder auf Mischkristallbildung zurückzuführen ist. Man weiß heute allerdings mit Sicherheit nur, daß zumindest noch ein sogenanntes Diwolframmat des Natriums existiert:



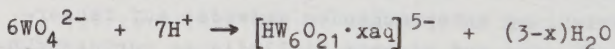
Untersuchungen an w ä s s r i g e n Wolframatlösungen haben gezeigt, daß bedeutend mehr als nur vier Wolframationenarten existieren müssen. Der Übergang vom monomeren WO_4^{2-} zum hochkondensierten $WO_3 \cdot H_2O$ verläuft offenbar in einer äußerst komplizierten Reaktion über zahlreiche Zwischenstufen. Eine exakte Charakterisierung der intermediär auftretenden Polyanionen ist aber mit Hilfe physikalischer Messungen an Wolframatlösungen allein nicht

möglich. Die Untersuchungen werden durch folgende Umstände erschwert:

- 1) Es liegen jeweils mehrere Polyanionenarten nebeneinander vor.
- 2) Die Zwischenprodukte haben teilweise nur sehr kurze Lebensdauer.
- 3) Es lassen sich nur Aussagen über die Größe und Ladung der Ionen gewinnen. Es ist jedoch durch Untersuchungen an wässrigen Lösungen nicht erkennbar, ob die Polyionen Wassermoleküle in Form von Hydroxidgruppen (Strukturwasser) gebunden enthalten, d.h. ihre genaue Zusammensetzung ist nicht bestimmbar, und somit sind nur sehr begrenzte Aussagen über ihre Struktur möglich.

Bisher haben die Untersuchungen an wässrigen Wolframatlösungen folgende Ergebnisse gebracht:

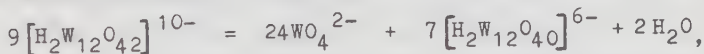
Beim Ansäuern einer Wolframatlösung vom $p_H \approx 6$ erfaßt man zunächst ein hexameres Teilchen, das Parawolframation A, das sich gemäß der Gleichung



bildet. Der Übergang vom Mono- zum Hexawolframation verläuft so schnell, daß bisher noch keine Zwischenstufen erkannt wurden. Die wässrige Lösung des Parawolframations A ist schwach sauer, mit H_2O_2 reagiert sie heftig unter Anstieg der Acidität⁵⁾, durch Sr^{2+} und Cs^+ wird keine Fällung erreicht, jedoch bilden sich mit zweiwertigen Ionen wie Cu^{2+} , Cd^{2+} und Co^{2+} Komplexe im Molverhältnis $1\text{Me}^{\text{II}}\text{O} : 6\text{WO}_3$ ⁶⁾. Nach wenigen Stunden hat eine Parawolframatlösung A die Eigenschaft verloren mit H_2O_2 zu reagieren. Sie zeigt aber noch nicht die starken Veränderungen, die nach mehrtägigem Altern zu bemerken und auf die Bildung des dodekameren Parawolframations Z zurückzuführen sind, nämlich:

Basischwerden der Lösung ($p_H \approx 8$), Fällbarkeit durch Cs^+ und Sr^{2+} sowie Ausbleiben der Komplexbildung. Es entsteht also beim Altern der Lösung offenbar zunächst eine Zwischenstufe, das sogenannte Parawolframation B, das salzkryoskopischen Messungen zufolge ebenso wie das Parawolframation A hexamer ist ($[HW_6O_{21} \cdot yaq]^{5-}$). Worin der Unterschied zwischen den Parawolframationen A und B besteht, ob in einem verschiedenen Strukturwassergehalt (Zahl der OH-Gruppen) oder nur in einer unterschiedlichen Anordnung der Sauerstoffatome, ist noch nicht bekannt.

Aus lange gealterten Parawolframatlösungen kristallisieren Salze, die das Parawolframation Z enthalten. In der frisch hergestellten verdünnten Lösung eines solchen Salzes stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Parawolframationen Z und B ein. Im Gleichgewichtszustand, der nach etwa 30 Tagen erreicht ist, liegen 45% als Parawolframat B, 55% als Parawolframat Z vor⁷⁾⁸⁾. Viel langsamer verläuft eine dem eben erwähnten Gleichgewicht sich überlagernde Umwandlungsreaktion des Parawolframats Z zu Orthowolframat (22%) und echtem Metawolframat (78%)



so daß hier vier Teilchenarten gleichzeitig vorhanden sind. Auch die Bildung des aus etwas stärker sauren Wolframatlösungen ($p_H=4$) kristallisierenden dodekameren echten Metawolframats vollzieht sich über mindestens zwei Stufen. Zuerst bildet sich entsprechend der Gleichung:



das hexamere Metawolframation A⁹⁾, das bald in eine wasserärmere Verbindung, das sogenannte Pseudometawolframation übergeht. Dies wurde von Jander und Exner¹⁰⁾ in verdünnten Lösungen als Hexameres, in konzentrierten Lösungen als Dodekameres bestimmt, während

O. Glemser ¹¹⁾ und Mitarbeiter einen Kondensationsgrad von 24 ermittelten.

Kristallisierte Salze erhält man nur aus lange gealterten Metawolframatlösungen. Sie enthalten stets das "echte" Metawolframation $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$.

Obwohl die Strukturen des Parawolframations Z und des "echten" Metawolframations auf röntgenographischem Wege untersucht wurden, ist noch nicht zu ersehen, wie sich die strukturellen Änderungen beim Übergang vom Monowolframation WO_4^{2-} zum Wolframoxidhydrat abspielen. Bekannt ist außer den genannten Strukturen noch die Struktur einiger Monowolframate, die das Anion WO_4^{2-} enthalten, in dem das Wolframation in tetraedrischer Anordnung von vier Sauerstoffatomen umgeben ist (Scheelitstruktur). Ferner wurde kürzlich von A. Hüllen ¹²⁾ die Struktur der Verbindung $Li_2WO_4 \cdot 4/7H_2O$ aufgeklärt, die trotz ihrer einfachen Summenformel recht kompliziert aufgebaut ist. A. Hüllen fand, daß sich im Zentrum der Elementarzelle eine aus WO_6 -Oktaedern aufgebaute Tetrawolframatomgruppe befindet. Daneben sind in der Zelle WO_4 -Tetraeder vorhanden. Die Tetrawolframatomgruppe weist insofern eine Ähnlichkeit mit den Strukturen des Parawolframats Z und des "echten" Metawolframats auf, als sie eine Triwolframatomgruppierung enthält, die auch in den Strukturen der genannten Polywolframate anzutreffen ist.

Für die Erforschung des Wolframatsystems ist es nun eine vordringliche Aufgabe, kristallisierte Salze weiterer Polywolframsäuren, z.B. der Parawolframsäuren A und B, der Metawolframsäure A und der ψ -Metawolframsäure sowie eventuell noch unbekannter Wolframsäuren darzustellen und ihre Struktur röntgenographisch zu bestimmen.

Ansatzpunkte dafür bietet eine vor wenigen Jahren von K.F. Jahr und J. Fuchs ¹³⁾ entwickelte Methode zur Darstellung polysaurer Salze aus organischen Lösungsmitteln.

Sie beruht darauf, daß ein in einem organischen Solvens gelöster Metallsäureester vorsichtig verseift wird. Bei dieser Hydrolyse unterliegt der Ester den gleichen Kondensationsreaktionen, die sich beim Ansäuern einer Metallatlösung in wässriger Phase ergeben. In Gegenwart von Basen, Salzen oder Puffergemischen wurden poly-saure Salze ausgefällt, wobei die Basenstärke und die Löslichkeitsverhältnisse im Solvens darüber entscheiden, welche der nacheinander intermediär entstehenden Polysäuren unter Salzbildung abgefangen wird.

Erste Erfolge auf dem Gebiet der Wolframatchemie erzielte mit dieser Methode P. Witte¹⁴⁾. Ihm gelang es, durch Hydrolyse des in Äthanol gelösten Wolframsäure-tetraäthylesters, $WO(OC_2H_5)_4$, in Gegenwart von Pyridin, Ammoniak bzw. Piperidin, Pyridinium-, Ammonium- bzw. Piperidiniumparawolframate herzustellen. Diese unterschieden sich wesentlich von den aus wässriger Lösung kristallisierbaren Parawolframaten Z und konnten einwandfrei als Salze des hexameren Parawolframats A identifiziert werden.

Weitere Untersuchungen von K.F. Jahr, J. Fuchs und E. Flindt¹⁵⁾ führten zu folgenden Ergebnissen:

Bei der Hydrolyse des in Äthanol gelösten Wolfram-(VI)-säure-tetraäthylesters in Gegenwart starker Basen, z.B. Guanidin, entstehen Monowolframate z.B. Guanidinium-monowolframat, in Gegenwart der schwachen Basen Piperidin, Ammoniak, Pyridin Salze der Parawolframsäure A, obwohl die p_K -Werte der drei Basen erheblich differieren.

Die Hydrolyse des in Methanol gelösten Wolfram (VI)-säure-tetramethylesters in Gegenwart von Kalium- oder Ammonium-acetat führt zu Salzen der Parawolframsäure B¹⁶⁾. Im Parawolframation B, $[HW_6O_{21} \cdot yaq]^{5-}$ ist im Vergleich zum Parawolframation A ein weiteres H-Atom substituierbar, so daß auch Salze mit dem Anion $[W_6O_{21} \cdot yaq]^{6-}$, also

Salze mit dem Base-Säure-Verhältnis 1:2 erhältlich sind.

R. Oberhauser¹⁷⁾¹⁸⁾, der die Hydrolyseuntersuchungen an Wolfram-VI-säuretetramethylester in Gegenwart von Tetraalkylammoniumbasen fortsetzte, stieß auf einen völlig neuen Salztyp, ein (1:6)-Wolframat der Zusammensetzung $(NR_4)_2O \cdot 6WO_3$. Die Struktur des Tetrabutylammoniumsalzes $[N(C_4H_9)_4]_2W_6O_{19}$ konnte jetzt durch Röntgenstrukturanalyse von Henning¹⁹⁾ aufgeklärt werden. Inzwischen wurde von J. Fuchs, K.F. Jahr und A. Wallner²⁰⁾ ein weiterer Salztyp bei der Verseifung von Wolframsäureestern in Gegenwart von Trialkylammoniumbasen gefunden, der ein Base-Säure-Verhältnis von 1:5 aufweist.

Die Tatsache, daß mehrere Tetraalkylammoniumbasen (1:6)-Salze liefern (Tetraäthyl-, Tetrapropyl-, Tetrabutylammoniumhydroxid) und daß mehrere Trialkylammoniumbasen (Triäthyl-, Tripropyl-, Triäthyl-, Tributyl-, Tri-n-amyl- und Tri-i-amylamin) Salze mit dem Base-Säure-Verhältnis 1:5 liefern, also Salze, die mit organischen Kationen noch nie gefunden wurden, ließ die Vermutung aufkommen, daß die Lage der Kondensationsgleichgewichte in Polyanionensystemen durch die Art der Kationen beeinflusst wird. In diesem Zusammenhang ist die Frage äußerst interessant, ob bei Verwendung dieser Basen auch aus wässriger Lösung Salze mit entsprechendem Base-Säure-Verhältnis erhältlich sind. In der vorliegenden Arbeit soll deshalb untersucht werden, ob mit Trialkylaminen auch aus wässriger Lösung Salze mit dem Base-Säure-Verhältnis 1:5 darstellbar sind. Gelingt es, Salze zu erhalten, so sollen sie genau charakterisiert werden, und es soll versucht werden, Kristalle darzustellen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

II. Darstellung von Trialkylammoniumwolframaten

1. Tributylammoniumwolframate

a. Allgemeine Fällungsbedingungen

Es ist zu erwarten, daß Polywolframate mit dem Base-Säure-Verhältnis 1:5 aus verhältnismäßig stark angesäuerten Wolframatlösungen fallen. Theoretisch sollte ihre Bildung aus Wolframatlösungen der Azidifikation (Anzahl H^+/WO_4^{2-}) 1,6 (8/5) besonders begünstigt sein.



Für die folgenden Versuche wurden Lösungen der Azidifikation 1,5 (Metawolframatlösungen) verwendet, weil die Eigenschaften solcher Lösungen besonders gut bekannt sind. So weiß man, wie bereits erwähnt wurde, daß je nach dem Alter der Lösung unterschiedliche Polyanionen darin vorliegen können. In bis zur Azidifikation 1,5 frisch angesäuerter Monowolframatlösung, sogenannter "rezipienter" Metawolframatlösung, liegen Metawolframationen A, bzw. nach einiger Zeit ψ -Metawolframationen vor. Man kann aber auch durch Auflösen kristallisierter Metawolframate Lösungen darstellen, die das sogenannte "echte" Metawolframation $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ enthalten.

Die mit beiden Arten von Metawolframatlösungen durchgeführten Versuche werden im folgenden beschrieben. Verwendet wurden Lösungen von 16,5 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ und 4,5 g Eisessig / 50 ml Wasser bzw. von 14,15 g kristallisiertem Natriummetawolframat / 50 ml Wasser.

Das nach der Vorschrift von Schott und Harzdorf²¹⁾ hergestellte Natriummetawolframat wies ein Base-Säure-Verhältnis

$Na_2O : WO_3 = 1 : 4,02$ auf. (85,1% WO_3 ; 5,65% Na_2O ; 9,25% H_2O)

Gibt man zu einer 0,5 - 1,0 molaren wässrigen Tri-n-butylammoniumacetatlösung vom $p_H=7$, die durch Auflösen von 9,25 g Tri-n-butylamin (Merck) und 3 g Eisessig hergestellt wird, tropfenweise und unter Rühren eine der beiden Metawolframatlösungen, so erhält man in jedem Falle ein weißes, flockiges Fällungsprodukt. Zu starke Dosierungen der zugegebenen Metawolframatlösung wie auch zu schwaches Rühren, können zu klebrig-öligen Abscheidungen führen, die sich nicht gut weiterverarbeiten lassen. Um diese unerwünschten Begleiterscheinungen, zu denen auch der unangenehme Geruch der Amine zu rechnen ist, zu vermeiden, werden die Fällungen zweckmäßig in einem Dreihalskolben vorgenommen. Durch die mittlere Öffnung wird ein KPG-Rührer eingeführt, während auf den seitlichen Tuben ein Rückflußkühler, bzw. ein Tropftrichter angebracht werden. Nach Beendigung der Reaktion werden die Fällungsprodukte abgesaugt, mit 150 - 200 ml warmem Wasser zur Entfernung des Natriumacetats gewaschen und 24 Stunden an der Luft getrocknet. Schon die Lösungseigenschaften lassen erkennen, daß die Fällungsprodukte nicht identisch sind.

b. Fällung mit "echten" Metawolframatlösungen

Substanzen, die mit Hilfe des durch Ansäuern von $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dargestellten Metawolframats gefällt wurden, lösen sich sowohl in Methanol, Äthanol als auch in Aceton. Fällungen, die durch Lösungen des kristallisierten Natriummetawolframats erzielt wurden, ergeben bei stets höheren Ausbeuten ein nur in Methanol und Äthanol lösliches Produkt. Um festzustellen, ob acetonlösliche Anteile darin vorhanden sind, wurden 15,5 g Substanz 30 Minuten am Rückflußkühler mit 75 ml Aceton behandelt. Durch Rückwägen zeigte sich, daß sich weniger als 0,5 g lösten. In 75 ml Methanol löst sich dagegen die gleiche Substanzmenge fast völlig. Beim Abkühlen scheiden sich lange nadelförmige Kristalle aus.

Die analytische Zusammensetzung verschiedener Ansätze dieser Verbindung bewegte sich zwischen 73,4 und 74,2% WO_3 und 18,6 - 19,2% C. Die Stickstoffwerte lagen bei 1,8%, die Wasserstoffwerte zwischen 3,7 und 3,9%.

Ein nochmaliges Umkristallisieren der Substanz änderte nichts an der Zusammensetzung. Daraus, sowie aus der Tatsache, daß die IR-Spektren und die Röntgendiffraktogramme verschiedener Proben stets praktisch identisch sind, kann man erkennen, daß es sich um eine einheitliche Substanz handelt. Es ist jedoch nicht möglich, allein auf Grund der Analysendaten eine Formel für die Verbindung anzugeben. Wegen des hohen Gehaltes an WO_3 muß bei dessen Bestimmung mit einem Fehler von $\pm 0,3\text{abs.}$ gerechnet werden. Ein Fehler im Stickstoffwert macht sich bei der Ausrechnung eines Base-Säure-Verhältnisses stark bemerkbar, weil der Stickstoffgehalt der Verbindung sehr gering ist ($<2\%$). Am zuverlässigsten ist sicher der Wert für den Kohlenstoffgehalt, doch läßt sich daraus nicht ohne weiteres der Basegehalt der Verbindung errechnen, weil die aus Methanol kristallisierte Substanz möglicherweise noch etwas organisches Solvens enthält. Schließlich ist zu berücksichtigen, daß das Salz noch etwas Wasser enthält. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande im Bereich der OH-Valenzschwingungen (3400cm^{-1}). Da im Bereich der Wasserdeformationsschwingungen (1650cm^{-1}) keine nennenswerte Bande auftritt, ist anzunehmen, daß die Verbindung Wasser in Form von OH-Gruppen enthält. Unter der Annahme, daß der Kohlenstoffgehalt der Substanz nur aus dem Tributylamin stammt, errechnet sich aus den Analysewerten ein Base-Säure-Verhältnis von 1:4,7 bis 1:4,9. Weitere Versuche zur Charakterisierung der Verbindung werden in den Kapiteln II. 2b, III. 2 und V. beschrieben.

c. Fällung mit "rezenten" Metawolframatlösungen

Bei den Substanzen, die durch Fällung mit einer frisch angesäuerten Monowolframatlösung erhalten wurden, stellte sich bald heraus, daß die durch Auskristallisieren aus Aceton erhaltenen Abscheidungen wechselnde analytische Zusammensetzung hatten. Außerdem ist die Löslichkeit der Rohfällung in Aceton sehr unterschiedlich. So ließen sich einmal 9,5g Rohsubstanz ohne weiteres in 20 ml siedendem Aceton lösen. Nach dem Einengen des Filtrats auf etwa 15 Milliliter schieden sich beim Erkalten der Lösung leicht gelbliche Kristalle ab (2,9 g). Die analytische Bestimmung dieser Substanz ergab folgende Werte:

WO_3 : 70,0 - 70,3% C: 21,5 - 22,2%

H: 4,3% N: 1,8%

Nach dem Umkristallisieren aus Methanol wies die Substanz eine erheblich veränderte analytische Zusammensetzung auf:

WO_3 : 75,0% C: 18,4%

H: 3,5% N: 1,8%

Bei der Behandlung eines anderen Ansatzes mit siedendem Aceton löste sich die Substanz selbst in der fünffachen Acetonmenge nur etwa zur Hälfte. Der verbleibende Rückstand wurde in 250 ml Methanol gelöst. Nach etwa 12 Stunden hatten sich aus beiden Lösungen kleine quaderförmige Kristalle abgeschieden. Die Analysen der aus Methanol auskristallisierten Substanz (2,1 g) ergaben folgende Werte:

WO_3 : 73,2 - 73,5% C: 18,5 - 19,1%

H: 3,7% N: 1,8%

Die Werte der aus Aceton kristallisierten Substanz (1,53 g) entsprachen etwa denen der aus Methanol ge-

wonnenen:

WO_3 : 74,2 - 74,5% C: 18,5 - 18,8%

H: 3,7% N: 1,7%

Bei der Fällung mit angesäuerter Monowolframatlösung bildet sich also offenbar ein Gemisch. Obwohl sich beim Umkristallisieren der Rohsubstanz die analytische Zusammensetzung stets zugunsten des WO_3 -Gehaltes (von 69-70% in der Rohsubstanz auf 71-72%) und zuungunsten des C-Gehaltes (von 21,2-21,6% auf 19,5-20,5% C) ändert, ist durch ein solches Umkristallisieren keine reine Verbindung zu erhalten. Es muß also ein anderes Lösungsmittel gefunden werden, mit dem eine saubere Trennung erreicht werden kann. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß hierfür Methanol besonders gut geeignet ist. Beim Umkristallisieren aus Methanol erfahren die aus Aceton erhaltenen kristallinen Abscheidungen eine erhebliche Veränderung. Löst man z.B. 5,5 g der oben beschriebenen aus Aceton gewonnenen Kristalle in 100 ml Methanol, so erhält man beim Erkalten ein weißes nadelförmig kristallisiertes Produkt, auf dem sich etwa 24 Stunden später kleine quaderförmige gelbe Kristalle abzusetzen beginnen. Das von den gelben Abscheidungen möglichst befreite Kristallisationsprodukt zeigt bei der Reproduktion keine konstante analytische Zusammensetzung. Die WO_3 -Werte schwanken zwischen 76,7 - 77,8%, die C-Werte zwischen 16,5 - 17,5%. Auch die IR-Spektren (Abb.1 und 2, S.12) solcher Verbindungen lassen erkennen, daß ein Gemisch vorliegen muß.

Etwa 24 Stunden nach dem Umkristallisieren aus Methanol beginnen sich in dem vom primären Kristallisationsprodukt befreiten Filtrat nur noch quaderförmige gelbliche Kristalle zu bilden.

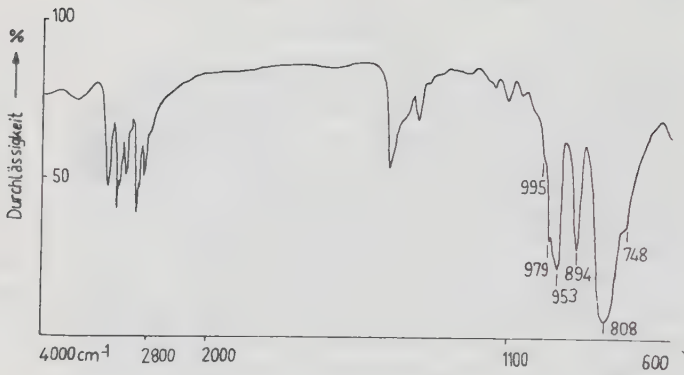


Abbildung 1

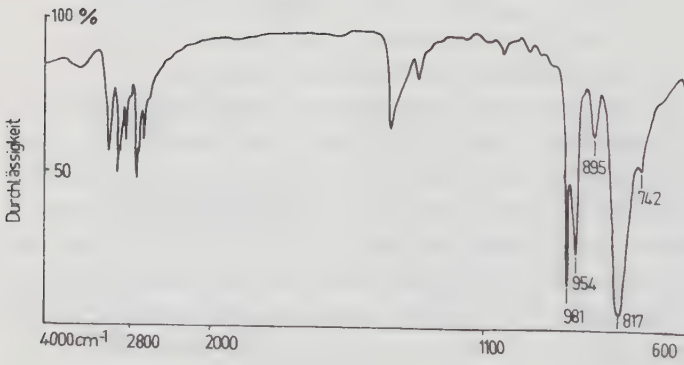


Abbildung 2

Die analytische Untersuchung dieser innerhalb von fünf Wochen abgeschiedenen Kristalle ergibt einen Gehalt von

74,7 - 75,08% WO_3 und von 18,5 - 18,7% C

(18,48; 18,58; 18,63; 18,70; 18,70).

Die von den Kristallen abdekantierte Lösung wurde noch ein halbes Jahr stengelassen. Die Untersuchung der in diesem Zeitraum abgeschiedenen Kristalle brachte keine Änderung des Analysenergebnisses. Die Röntgendiffraktogramme und IR-Spektren zeigen jedoch, daß der Kristallisationsgrad der nach fünf Wochen auskristallisierten Substanz am besten ist. Das Analysenresultat der Substanz stimmt gut überein mit den theoretischen Werten für ein (1:5)-Wolframat. Eine Verbindung der Zusammensetzung

$[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2\text{W}_5\text{O}_{16}$ hätte folgenden Gehalt:

74,8% WO_3 18,6% C 3,6% H und 1,8% N.

Gefunden wurden die Mittelwerte:

74,85% WO_3 18,6% C 3,7% H und 2,1% N.

Die IR-Spektren der Substanz sind denen sehr ähnlich, die von den durch Esterhydrolyse dargestellten (1:5)-Wolframat erhalten wurden. Die Banden sind nur stärker ausgeprägt, was auf den besseren Kristallisationsgrad zurückzuführen ist.

Die aus Methanol erhaltenen Kristalle sind so ausgezeichnet ausgebildet, daß sie für eine Röntgenstrukturaufklärung geeignet sind. Obwohl bei der Darstellung der ursprünglichen Substanz von einer Lösung der Rohsubstanz in Aceton ausgegangen worden war, sind die Kristalle in diesem Solvens kaum noch löslich. In der Acetonlösung spielen sich also offenbar Gleichgewichtsvorgänge ab, wobei sich das Gleichgewicht langsam einstellt. Sonst müßte sofort das schwerlösliche (1:5)-Wolframat aus Aceton kristallisieren.

Die Tatsache, daß aus Methanol eine reinere Verbindung erhalten wird als aus Aceton, ist wohl darauf zurückzuführen, daß das andere oder die anderen Polywolframate, die mit dem (1:5)-Wolframat im Gleichgewicht stehen, in Methanol bedeutend leichter löslich sind, während die Löslichkeitsdifferenz in Aceton geringer ist. Es ist aber auch möglich, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung in das (1:5)-Wolframat in Aceton bedeutend geringer ist. Bei der Reproduktion des (1:5)-Wolframats wurde auch versucht, die Rohsubstanz direkt aus Methanol umzukristallisieren unter Ausschaltung von Aceton. Dabei wurden 5,5 g Rohsubstanz in 50 ml Methanol gelöst. Nach 24 Stunden wurde von grünstichigen kristallinen Abscheidungen abdekantiert und die Lösung mehrere Monate stehengelassen. Auch hier bildeten sich gelbliche Kristalle von gutem Reinheitsgrad:

WO₃: 75,4% C: 18,45 - 18,70%
H: 3,35%; 3,67; N: 1,74%

Obwohl die Summenformel der Verbindung $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2\text{W}_5\text{O}_{16}$ durch die Analysenergebnisse als gesichert betrachtet werden kann, sind keine Aussagen darüber möglich, welchen Kondensationsgrad das Polyanion hat, das diesem Salz zugrunde liegt. Statt eines Pentawolframations $\text{W}_5\text{O}_{16}^{2-}$ könnte die Verbindung ebenso gut ein Dekawolframation $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ oder ein noch höher aggregiertes Anion enthalten. Aufschluß darüber können nur Molekulargewichtsbestimmungen geben. Die scheitern jedoch an der Schwerlöslichkeit des Tributylammoniumsalzes. Es soll daher versucht werden, (1:5)-Wolframate mit anderen Kationen darzustellen, die in organischen Solventien besser löslich sind, als die Tributylammoniumverbindung.

Die Erfahrung bei der Untersuchung von Tetraalkylammoniumwolframaten hat gezeigt, daß die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erheblich zunimmt, wenn Kationen

verwendet werden, die größere organische Alkylreste enthalten. So ist z.B. das von R. Oberhauser dargestellte Tetrabutylammonium(1:6)-Wolframat gut in Aceton löslich, während sich das Tetrapropylammoniumsalz nur recht wenig, das Tetraäthylammoniumsalz praktisch nicht in diesem Lösungsmittel löst.

Die mit Tributylamin durchgeführten Untersuchungen wurden deshalb auch in analoger Weise mit Tri-n-pentyl- und Tri-i-pentylamin wiederholt.

2. Tri-n-pentyl- und Tri-i-pentylwolframate

a. Allgemeine Fällungsbedingungen

Bei der Darstellung der Tri-n- und Tri-i-pentylammoniumwolframate werden die Fällungen zweckmäßig in verdünnten Lösungen (0,25-0,5 m) vorgenommen als bisher, da sich auf diese Weise die Bildung klebrig-harziger, orange gefärbter Klumpen vermeiden läßt. Jeweils 10 g des 96%igen Tri-i-pentylamins bzw. Tri-n-pentylamins (Fluka AG.) ergeben mit 2,64 g Eisessig 100 ml einer etwa 0,44 m Tri-n- bzw. Tri-i-pentylammoniumacetatlösung vom $p_H=7-8$. Als vorteilhaft für Ausbeute und Reinheit der gefällten Rohsubstanz erweist es sich, der normalen Fällung eine Nachfällung folgen zu lassen.

b. Fällungen mit "echten" Metawolframatlösungen

100 ml der 0,44 m Tri-pentylammoniumacetatlösung werden erst mit 100 ml einer Lösung von 12,5 g kristallisiertem Natriummetawolframat versetzt. Das Fällungsprodukt wird abgesaugt, und dem Filtrat noch einmal die gleiche Menge der Metawolframatlösung hinzugefügt. Die mit heißem Wasser gewaschenen und 24 Stunden an der Luft getrockneten Substanzen sind weiß, weisen aber noch einen leichten Amingeruch auf. Sowohl die Tri-n- als auch die Tri-i-pentylammoniumsalze lösen sich in Methanol, Äthanol, Iso-

propanol, Butanol, Isobutanol, Aceton und Chloroform. Eine Menge von 5 g des Tri-i-pentylammoniumsalzes löste sich in 15 ml Methanol bei Zimmertemperatur nach einigem Schütteln. In 15 ml Aceton oder Äthanol lösen sich bei gleichen Bedingungen ohne weiteres jeweils 3 g der Substanz. Diese sehr gute Löslichkeit erweist sich beim Umkristallisieren als Nachteil, insbesondere, wenn Methanol als Solvens benutzt wird. Bei Verwendung von Äthanol oder Isobutanol als Lösungsmittel werden gut kristallisierte Salze erhalten, allerdings erst über Zeiträume von 4 bis 6 Monaten.

Die allmähliche Zugabe von 10 ml Äther bzw. 3 ml Wasser zu Lösungen von 2,5 g Substanz in 10 ml Äthanol wirkt beschleunigend und führt in 1 bis 2 Wochen zur Ausbildung von kleinen quaderförmigen Kristallen.

Aus reinen Äthanollösungen scheiden sich primär weißglänzende Schuppen ab, deren analytische Zusammensetzung jedoch nicht von den sekundär gebildeten quaderförmigen Kristallen abweicht. Alle so dargestellten Wolframate des Tri-n- und Tri-i-pentylamins hatten einen WO_3 -Gehalt von 69,5 - 70,1% und einen Kohlenstoffgehalt von 22,2 - 22,6%. Unter der Annahme, daß sämtlicher Kohlenstoff aus dem Tripentylamin stammt, errechnet sich aus diesen Werten ebenso wie bei dem entsprechenden Tributylammoniumwolframat ein Base-Säure-Verhältnis von 1:4,7 bis 1:4,9. Es kommen demnach die ganzzahligen Verhältnisse 3:14, 4:19, 5:24, 7:34, 8:39 und 9:44 in Frage, die den Verhältnissen Kation : Wolfram = 3:7, 8:19, 5:12, 7:17, 16:39 und 9:22 entsprechen.

c. Fällung von Tri-i-pentylammoniumwolframat
mit "rezenten" Metawolframatlösungen

Zu einer 16,15 g Tri-i-pentylamin (Fluka AG.) und 4,5 g Eisessig enthaltenden wässrigen Lösung (100 ml) werden 50 Milliliter einer 23,43 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ und 6,39 g Eis-

essig enthaltenden Lösung gegeben ($9\text{H}^+ : 6\text{WO}_4^{2-}$).

Das Fällungsprodukt wird wie üblich mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet (Ausbeute 22,4 g).

Das Rohprodukt löst sich in Methanol, Äthanol, Aceton und Chloroform nicht so gut wie die mit aufgelöstem Natriummetawolframmat gefällte Verbindung.

So werden in 50 ml siedendem Äthanol nur etwa 2 g gelöst. Nach anfangs öligen Abscheidungen, die in der Kälte kristallin werden, bilden sich weiße Kristalle, von denen nach 20 Stunden abdekantiert wurde (Ausbeute 1,38 g).

Eine analytische Bestimmung dieses primären Kristallisationsproduktes ergab für:

WO_3 : 67,5%	C: 24,2 - 24,5%
H: 4,2 - 4,8%	N: 2,6 - 2,8%

Diese Zusammensetzung entspricht annähernd der eines Tripentylammoniummetawolframats $[\text{HN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3]_6\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$:

WO_3 : 66,2%	C: 25,7%	H: 4,85%	N: 2,0%
-----------------------	----------	----------	---------

Wie bei den Tri-n-butylverbindungen scheiden sich auch hier im Laufe von 4 Wochen quaderförmige Kristalle mit leichtem Gelbstich aus (Ausbeute 101,7 mg), die sich hinsichtlich ihrer analytischen Zusammensetzung wesentlich von der des primären Kristallisationsproduktes unterscheiden.:

WO_3 : 71,11%	C: 22,01 - 22,11%	H: 4,28%	N: 2,02%
------------------------	-------------------	----------	----------

Die entsprechenden Werte für eine (1:5)-Verbindung sind:

WO_3 : 71,2%	C: 22,1%	H: 4,17%	N: 1,72%
-----------------------	----------	----------	----------

d) Fällung von Tri-n-pentylammoniumwolframaten mit "rezenten" Metawolframatlösungen

Zu einer 5,7 g Tri-n-pentylamin und 1,5 g Eisessig enthal-

tenden wässrigen Lösung (50 ml) werden 50 Milliliter einer 8,25 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 2,25 g Eisessig enthaltenen Lösung gegeben. Einer anfänglichen Trübung folgt ein erst mehr öligler Niederschlag. Nach 4 Stunden hat sich genügend festes Fällungsprodukt abgeschieden. Es wird abfiltriert, und das Filtrat noch einmal mit der gleichen Fällungsmenge versetzt (Hauptfällung 8,07 g, Nachfällung 3,22 g).

Die Hauptfällung weicht in ihrer Zusammensetzung stark von der eines (1:5)-Wolframats ab:

WO_3 : 59,0% C: 30,8% H: 6% N: 3,2%

Sowohl die Röntgendiffraktogramme als auch die IR-Spektren zeigen, daß es sich um ein Gemisch handeln muß.

Es wurden 5 g der Hauptfällung mit 25 ml siedendem Äthanol umkristallisiert. Obwohl das IR-Spektrum weitgehend dem des (1:5)-Tributylammoniumwolframats entspricht, ist das analytische Resultat unbefriedigend:

WO_3 : 66,95 - 67,34% C: 25,03 - 25,13%

H: 4,89 - 4,94% N: 2,21 - 2,54%

Die theoretischen Werte für ein (1:5)-Triäthylammoniumwolframat sind:

WO_3 : 71,2% C: 22,1% H: 4,17% N: 1,72%

Ein reines Produkt wurde durch Umkristallisieren der Nachfällung aus Äthanol erhalten. Es muß allerdings darauf geachtet werden, daß aus nicht zu konzentrierter Lösung auskristallisiert wird, da sich sonst Gemische von Öl und Kristallen abscheiden. Die so erhaltenen Kristalle hatten folgende Zusammensetzung:

WO_3 : 70,7 - 71,0% C: 21,8% - 22,2%

H: 4,2 - 4,4% N: 1,62 - 1,8%

e. Eigenschaften der Tri-pentylammonium(1:5)-Wolframate

Sowohl die Tri-n-pentyl- als auch die Tri-i-pentylverbindung ist im Gegensatz zum gelben Tributylammoniumsalz farblos. Die Löslichkeit der Pentylammoniumverbindungen in organischen Solventien wie Aceton und Chloroform ist leider verhältnismäßig gering, wenn auch größer als die der Butylverbindung.

f. Analysenmethoden

Wolframbestimmung:

Die Bestimmung des Wolframs erfolgte anfangs durch Fällung des WO_3 mit $Hg(I)$ -Nitrat und Verglühen zu WO_3 , später durch einfaches Verglühen der Substanz bei $900^\circ C$ zu WO_3 (bis zur Gewichtskonstanz).

Stickstoffbestimmung:

Der Stickstoffgehalt der Salze wurde bestimmt, indem das durch wässrige KOH freigesetzte Amin mit Wasserdampf in eine schwefelsäurehaltige Vorlage überdestilliert wurde. Der Gehalt an ungebundener Schwefelsäure wurde mit $\frac{n}{10}$ NaOH zurücktitriert.

Im Organisch-Chemischen Institut der TU-Berlin wurden die C-, H-, N- und WO_3 -Bestimmungen durchgeführt. Frau Dr. U. Faaß sei hierfür herzlich gedankt.

III. IR-Spektren der Trialkylammoniumwolframate

1. Allgemeines

Polyanionen können in ihren Salzen in den meisten Fällen sehr gut mit Hilfe ihrer IR-Spektren identifiziert werden. Im Gebiet der Metall-Sauerstoffschwingungen sind die IR-Banden für einen bestimmten Polyanionentyp charakteristisch, die Art der im Salz vorhandenen Kationen hat nur einen geringen Einfluß auf die Bandenlage. Dagegen machen sich geringfügige Änderungen der Anionenstruktur im allgemeinen gut bemerkbar. Auch zur Reinheitskontrolle eines Präparates sind IR-Spektren sehr brauchbar. So wurde bereits gezeigt (Abb.1 und 2, S.12), wie man aus der Nichtreproduzierbarkeit von Spektren verschiedener Ansätze eines Fällungsproduktes erkennen kann, daß ein Substanzgemisch vorliegt. Bei der Ausarbeitung der im vorigen Kapitel beschriebenen Trennungsmethoden wurden regelmäßig die IR-Spektren der einzelnen Kristallisationsprodukte in dieser Weise ausgewertet.

2. IR-Spektren der mit "echter" Metawolframatlösung erhaltenen Kristallisationsprodukte

Abbildung 3, Seite 21, zeigt das Spektrum des Tributylammoniumwolframats, das durch Umsetzung von Tributylammoniumacetat mit "echter" Natriummetawolframatlösung und durch anschließendes Umkristallisieren aus Methanol erhalten wurde. Charakteristisch sind zwei starke Banden bei 784 und 887 cm^{-1} , eine aufgespaltene starke Bande bei 946 - 956 cm^{-1} , eine Schulter bei 742 cm^{-1} und eine ganz schwache Schulter bei 980 cm^{-1} . Interessant ist noch die OH-Valenzbande bei 3470 cm^{-1} . Da eine HOH-Deformationsbande (1640 cm^{-1}) kaum erkennbar ist, deutet die Valenzbande auf das Vorhandensein von Metall-OH-Bindungen hin.

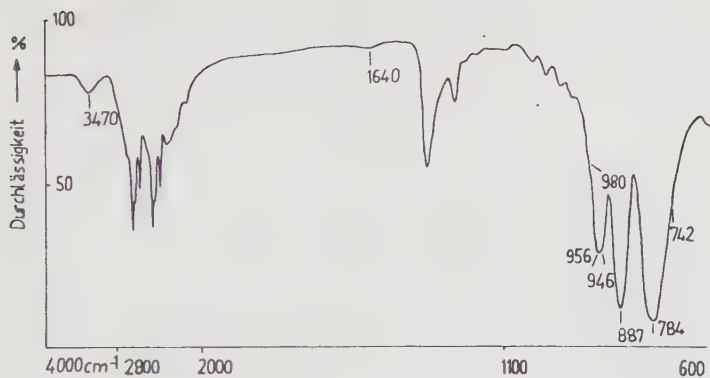


Abbildung 3

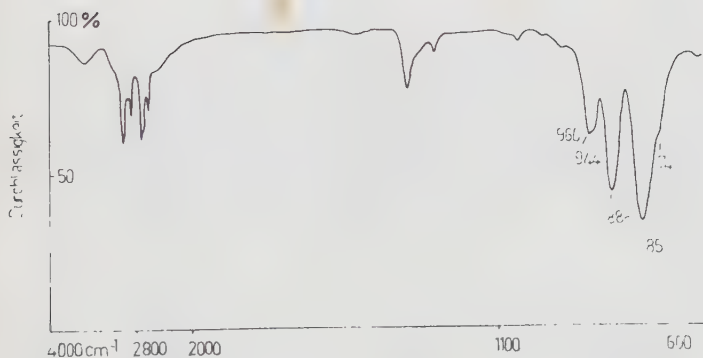


Abbildung 4

Das Spektrum der Tri-n-pentylverbindung (Abb.4) ist ganz analog. Lediglich die langwelligste starke Bande ist etwas verschoben, was vielleicht auf einen Einfluß des schwereren Kations zurückzuführen ist. Das Spektrum der i-Pentylverbindung ist von dem der n-Pentylverbindung praktisch nicht zu unterscheiden.

Die drei Spektren zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit den Spektren "echter" Metawolframate mit anorganischen Kationen.

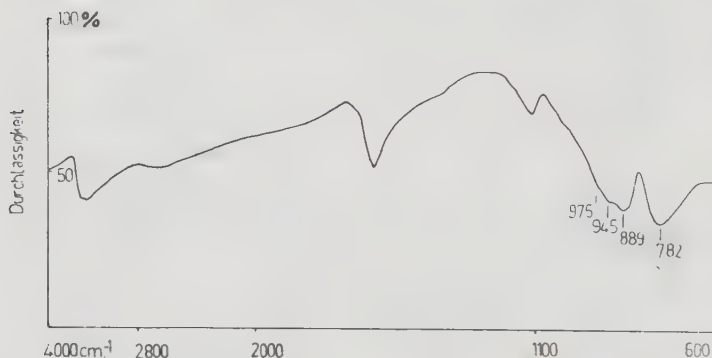


Abbildung 5

Abbildung 5 zeigt das IR-Spektrum des Natriummetawolframs. Es hat Banden bei 782, 889 und 945 - 975 cm^{-1} . Die Struktur des Anions der Trialkylammoniumwolframate, die durch Fällung mit "echter" Metawolframatlösung erhalten wurden, muß also der Metawolframatstruktur äußerst ähnlich sein.

3. IR-Spektren der mit "rezenten" Metawolframatlösungen gefällten Trialkylammonium(1:5)-Wolframate

In der Bandenfolge zeigen die (1:5)-Wolframate mit den soeben besprochenen Polywolframat eine gewisse Ähnlichkeit. Auch sie zeigen drei starke charakteristische Banden. Die Frequenzen dieser Banden sind aber deutlich zu höheren Werten verschoben. Auch ist die kurzwelligste dieser Banden nicht, oder nur kaum wahrnehmbar, aufgespalten. Neben den drei Hauptbanden bei 800, 898 und 968 cm^{-1} ist im Spektrum des Tributylammoniumsalzes (Abb.6, S.23) eine scharfe

kleine Bande bei 1000 cm^{-1} und eine Schulter bei 751 cm^{-1} erkennbar.

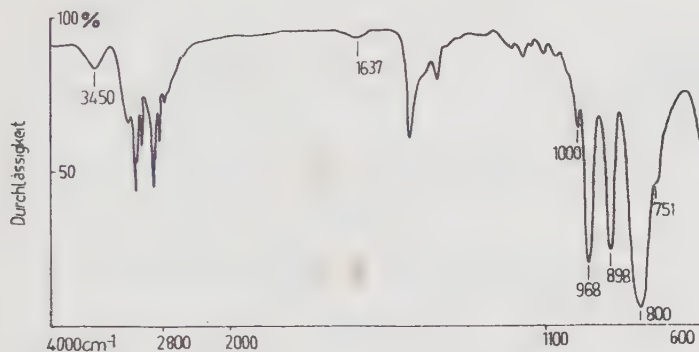


Abbildung 6

Die IR-Spektren der Pentylverbindungen unterscheiden sich von dem des Butylsalzes lediglich darin, daß bei der Tri-pentylverbindung (Abb.7) die Schulter bei 751 cm^{-1} nicht auftritt, und bei der n-Pentylverbindung (Abb.8, S.24) statt dessen eine kleine Bande bei 756 cm^{-1} bemerkbar ist.

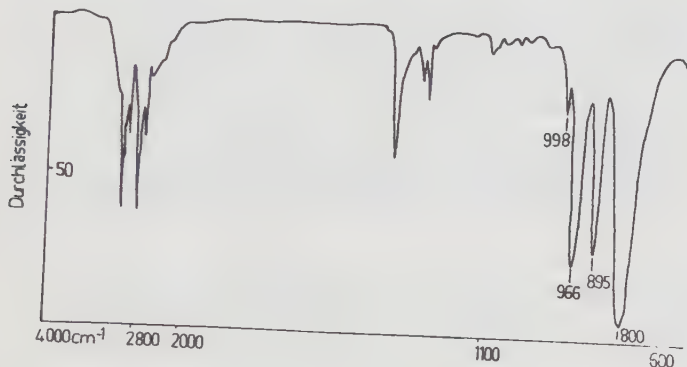


Abbildung 7

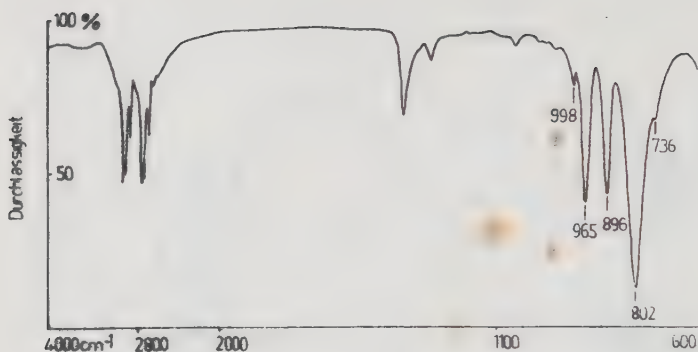


Abbildung 8

Die (1:5)-Verbindungen sind offensichtlich frei von OH-Gruppen. In der Abbildung 6, Seite 23 ist zwar eine OH-Valenzbande (3450 cm^{-1}) und eine OH-Deformationsbande (1637 cm^{-1}) erkennbar, sie tritt jedoch bei anderen Proben der gleichen Verbindung und bei den Pentylsalzen nicht auf und ist daher wohl auf Spuren anhaftenden Wassers bei der untersuchten Probe zurückzuführen. Die IR-Spektren entsprechen denen der durch Esterhydrolyse dargestellten Trialkylammonium(1:5)-Wolframate. Abgesehen von der Ähnlichkeit in der Bandenfolge mit den Spektren "echter" Metawolframate ist keine Ähnlichkeit mit IR-Spektren anderer bisher bekannter Polywolframate erkennbar. Das Polyanion der (1:5)-Wolframate vertritt also offenbar einen gänzlich neuen Strukturtyp.

Frau Dr. I. Pernoll und Frau L. Vehse danke ich für die freundliche Unterstützung bei der IR-Spektroskopie.

IV. Röntgendiffraktogramme der Tributylammoniumwolframate

Röntgendiffraktogramme sind ausgezeichnet geeignet, um festzustellen, ob bei einer Fällung bzw. beim Umkristallisieren eine reine Substanz oder ein Substanzgemisch erhalten wurde. Die Methode dürfte für diesen Zweck noch empfindlicher sein als die IR-Spektroskopie. Aus diesem Grunde wurden von jeder Probe, die eine ausreichende Substanzmenge lieferte, Röntgendiffraktogramme angefertigt. Der Gang dieser Untersuchungen sei am Beispiel der Tributylammoniumverbindungen demonstriert.

Abbildung 9, Seite 26, zeigt das Diffraktogramm der einmal aus Aceton umkristallisierten Rohfällung, die bei der Umsetzung der Tributylammoniumacetatlösung mit "rezipienter" Natriummetawolframatlösung erhalten wurde, Abbildung 10, Seite 26, das Diffraktogramm des zweimal aus Aceton umkristallisierten Produktes und Abbildung 11, Seite 26, das Diffraktogramm der nachträglich noch einmal aus Methanol umkristallisierten Substanz. Es ist deutlich zu erkennen, daß in den beiden ersten Proben neben der (1:5)-Verbindung noch mindestens eine weitere Substanz vorhanden ist.

Abbildung 11, Seite 26, zeigt das Diffraktogramm der reinen (1:5)-Verbindung. Ein weiteres Umkristallisieren aus Methanol bewirkt keine Veränderung mehr.

Herrn Dr. A. Hüllen sei für die wertvollen Hinweise bei der Deutung der Röntgendiffraktogramme gedankt.

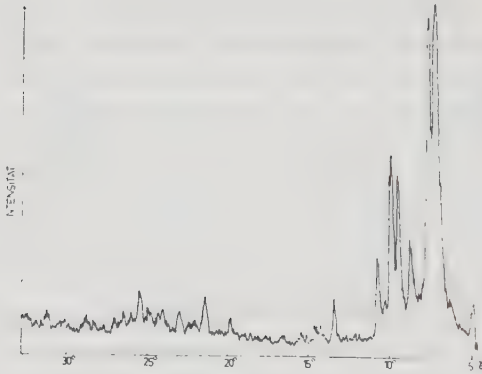


Abbildung 9

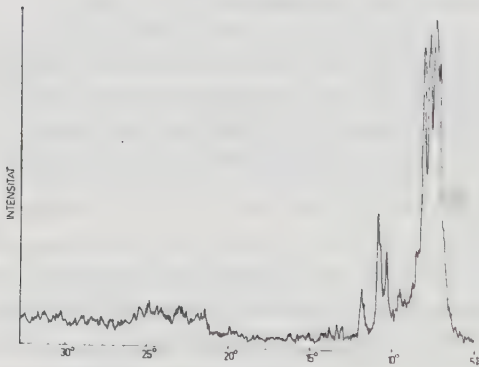


Abbildung 10



Abbildung 11

V. Molekulargewichtsbestimmungen an Trialkylammonium- wolframaten

1. Allgemeines

Da die analytische Bestimmung der Bestandteile eines polysauren Salzes nur das Verhältnis Basenoxid : Säureoxid liefert, ist zur Aufstellung einer Strukturformel noch die Kenntnis des Molekulargewichts bzw. des Gewichts des Polyanions notwendig.

Für diese Molekulargewichtsbestimmung bieten sich im vorliegenden Falle zwei Methoden an: die Dampfdruckosmometrie (Vaporometrie) und die Ultrazentrifugennmessung.

Kryoskopische Messungen sind wegen der niedrigen Gefrierpunkte der verwendbaren Lösungsmittel (Methanol $F_p = -97,4^\circ\text{C}$, Athanol $F_p = -114,4^\circ\text{C}$, Chloroform $F_p = -63,5^\circ\text{C}$, Aceton $F_p = -94,8^\circ\text{C}$) ungeeignet.

2. Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe der Dampfdruckosmometrie

a. Grundlagen der Osmometrie

Bei der Osmometrie bedient man sich einer Beobachtung von Hill²²⁾. Wenn in einem thermostatisierten mit Lösungsmitteldampf gesättigten Raum sich zwei Tropfen befinden, von denen der eine aus Lösungsmittel besteht, der andere aus Lösung, so kondensiert sich das Lösungsmittel auf dem Lösungstropfen, weil der Dampfdruck über der Lösung bei gleicher Temperatur geringer ist. Durch die Kondensationswärme erwärmt sich der Lösungstropfen, so daß sich zwischen beiden Tropfen für einen bestimmten Zeitraum eine meßbare Temperaturdifferenz einstellt. Diese Temperaturdifferenz wird mit Hilfe einer elektrischen

Widerstandsmessung unter Verwendung von Thermistoren als Temperaturfühler bestimmt. Sie ist proportional der Konzentration oder genauer ausgedrückt, der Anzahl der gelösten Teilchen des gelösten Stoffes.

Vorzüge der Osmometrie gegenüber anderen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung sind die Bestimmungsmöglichkeit kleinster Probenmengen und die Möglichkeit der Wahl jeder Arbeitstemperatur, die zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegt. Für eine gegebene Arbeitstemperatur und eine gegebene Konzentration ist die erzielbare Temperaturdifferenz zwischen den beiden Tropfen der spezifischen Verdampfungswärme des Lösungsmittels umgekehrt proportional. Deshalb empfehlen sich Lösungsmittel mit kleiner spezifischer Verdampfungswärme. Die Temperaturdifferenz hängt aber praktisch nicht nur von der Verdampfungswärme des Lösungsmittels, sondern auch von der Art des Temperaturfühlers ab. Deshalb erfordert jede Arbeitstemperatur und jedes Lösungsmittel eine Eichung mit Lösungen bekannter Konzentrationen.

b. Durchführung der Bestimmungen

Für die Tri-n-butyl-, Tri-i-pentyl- und Tri-n-pentylverbindungen boten sich folgende drei Lösungsmittel an: Methanol, Äthanol und Chloroform. Diese Lösungsmittel haben folgende spezifische Verdampfungswärmen:

Methanol 263cal/g,
Äthanol 204cal/g,
Chloroform 59,0cal/g.

Hinsichtlich der Verdampfungswärmen war also Chloroform am geeignetsten. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind in Chloroform am günstigsten. Sowohl die Butyl- als auch die Pentylverbindungen lösen sich zwar in Methanol und Äthanol, doch ist die Konzentration

mindestens des Butylsalzes in beiden Alkoholen meßtechnisch nicht genügend. In Chloroform lösen sich nur die Pentylverbindungen, aber in ausreichender Konzentration. Die Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel hat auch noch einen weiteren Vorteil: da die Dampfdruckosmometrie primär auf einer Teilchenzahlmessung beruht, ist die Berechnung eines Molekulargewichts aus den Meßdaten nur möglich, wenn die Substanz in undissoziierter Form gelöst ist. Dies ist am ehesten in dem fast unpolaren Lösungsmittel Chloroform anzunehmen.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde mit einem Dampfdruckosmometer Modell 301 A der Firma Mechrolab INC. bei 37°C durchgeführt. Als Eichlösungen wurden Lösungen von Benzil in Chloroform benutzt. Das Benzil wurde durch Umkristallisation aus Äthanol gereinigt ($F_p = 93,5^\circ\text{C}$). Das Chloroform wurde zur Reinigung destilliert. Durch Verwendung von fünf verschiedenen konzentrierten Benzillösungen (0,006m-0,014m) wurde eine Eichgerade erhalten, die sich durch den Nullpunkt führen ließ.

c. Untersuchung der durch Fällung mit "echter"
Metawolframatlösung erhaltenen Tripentylsalze

Einwaagen von 163 - 164 mg / 10 ml der etwa 69,5 - 70% WO_3 enthaltenden Substanzen entsprachen Lösungen, die 0,049 - 0,051 m an Wolfram waren. Die Depressionen entsprachen jedoch 0,0042 - 0,0044 m Lösungen des Salzes. Da in methanolischen Lösungen innerhalb weniger Tage hydrolysebedingte Veränderungen beobachtet worden waren, wurden die Messungen an Chloroformlösungen der Pentylverbindungen innerhalb einer Woche mehrmals wiederholt. Die Konstanz der Meßwerte zeigt an, daß die Verbindungen in Chloroform keine Veränderungen erfahren.

Aus den erhaltenen Meßwerten ergibt sich für das Polywolframatanion ein Kondensationsgrad von 11,4 - 11,9.

d. Versuche zur Molekulargewichtsbestimmung der durch Fällung mit "recenter" Metawolframatlösung erhaltenen (1:5)-Wolframate

Die Löslichkeit der (1:5)-Wolframate, auch der Tripentylammoniumsalze erwies sich leider als zu gering, um die Frage entscheiden zu können, ob in diesen Salzen ein pentamerer oder ein höher aggregiertes Anion vorhanden ist. Messungen, die an gesättigten Lösungen der Tripentylammoniumsalze in Chloroform durchgeführt wurden, ließen sich nicht auswerten. Die Löslichkeit in Methanol ist zwar etwas größer, doch wurde festgestellt, daß die Genauigkeit dampfdruckosmometrischer Messungen in diesem Lösungsmittel, wohl wegen dessen höherer Verdampfungswärme, geringer ist. Die Versuche zur Molekulargewichtsbestimmung der Salze mußten deshalb auch in diesem Solvens aufgegeben werden.

3. Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge

Aus dampfdruckosmometrischen Messungen ergibt sich nur die Zahl der in einer Lösung vorhandenen Teilchen. Sie lassen jedoch nicht erkennen, ob eine einzige Teilchenart oder ein Teilchengemisch gelöst ist. Diese Frage läßt sich aber mit Hilfe von Ultrazentrifugenmessungen nach der Gleichgewichtsmethode beantworten. Aus diesem Grunde und zur Bestätigung der dampfdruckosmometrischen Ergebnisse wurden Ultrazentrifugenmessungen an Lösungen des Tri-n-pentylammoniumwolframats, das durch Fällung mit "echter" Metawolframatlösung erhalten worden war, in Chloroform durchgeführt.

Für die Messungen stand eine Ultrazentrifuge Modell Spinco der Firma Beckman Instruments zur Verfügung.

Eine 0,5%ige Lösung, hergestellt durch Lösen von 0,2887 g Substanz / 58,7517 g Chloroform ergab nach 24 Stunden Zentrifugieren bei 29 500 Upm ein Molgewicht

von 3962, nach Erhöhung der Geschwindigkeit auf 35 600 Upm und einer weiteren Laufzeit von 31 Stunden ein Molgewicht von 4037.

Eine 1%ige Lösung (0,3495 g Substanz und 33,4830 g Chloroform) ergab nach 24, 41, 49 und 65 Stunden bei einer Umdrehung von 29 500 Upm Werte von : 4098, 4067, 4077 und 3948.

Die Lösung hatte ein partielles spezifisches Volumen von 0,4257 und einen Wert $\frac{dn}{dc}$ von 0,0712.

Die Messungen beweisen, daß in der Lösung einheitliche Teilchen vorhanden sind, denn die Darstellung der Funktion: $\log \frac{1}{r} \left(\frac{dc}{dr} \right)$ gegen r^2 ergibt eine Gerade. Das gefundene Molekulargewicht entspricht dem Gewicht eines Polywolframats, das 12 Wolframatom und 5 Triphenylammoniumionen enthält.

Für $[\text{HN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3]_5\text{HW}_{12}\text{O}_{39}$ ist $M_{\text{ber.}} = 3972$

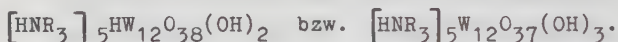
bzw. für $[\text{HN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3]_5\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ $M_{\text{ber.}} = 3990$

Ultrazentrifugenmessungen an (1:5)-Wolframaten konnten leider nicht durchgeführt werden, zum einen wegen ihrer geringen Löslichkeit, zum anderen, weil nicht genügend Substanz zur Verfügung stand.

Herrn Dr. H.P. Stock danke ich für die theoretische Diskussion, Herrn H.D. Leopold danke ich für die Durchführung der Ultrazentrifugenmessungen.

VI. Diskussion

Aus den Molekulargewichtsbestimmungen in Verbindung mit den analytischen Ergebnissen geht hervor, daß es sich bei den mit "echter" Metawolframatlösung gefällten Trialkylammoniumsalzen um Dodekawolframate handeln muß. Dieses Ergebnis steht auch in gutem Einklang mit der Beobachtung, daß die IR-Spektren dieser Salze eine große Ähnlichkeit mit den Spektren "echter" Metawolframate besitzen. Offenbar handelt es sich bei diesen Verbindungen um "echte" Hydrogenmetawolframate. Auf Grund von Röntgenstrukturuntersuchungen ist bekannt, daß die normalen sechsfach negativ geladenen "echten" Metawolframationen 40 Sauerstoffatome pro 12 Wolfram- atome enthalten und somit zwei neutrale OH-Gruppen be- sitzen müssen $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$. Demnach müssen die den Trialkylammoniumverbindungen zugrunde liegenden "echten" Hydrogenmetawolframationen, die nur fünffach negativ ge- laden sind, drei OH-Gruppen besitzen. Die Salze haben also die Formel:



Der Nachweis für das Vorhandensein von OH-Gruppen konnte ja auch, wenn auch nur qualitativ, aus dem IR-Spektrum erbracht werden.

Nach Aufstellung der Strukturformel seien noch einmal die Analysendaten für die drei Trialkylammoniumverbin- dungen genannt und den theoretischen Werten gegenüber- gestellt, die sich auf Grund dieser Formel errechnen:

Tributylammoniumwolfram- at:

WO ₃ gef.:	73,4 - 74,2%	WO ₃ ber.:	73,62%
C	: 18,6 - 19,2%	C	: 19,0%
H	: 3,70 - 3,9%	H	: 3,78%
N	: 1,7 - 1,8%	N	: 1,85%

Tri-n-pentylammoniumwolframat:

WO ₃ gef.:	69,5 - 70,1%	WO ₃ ber.:	69,8%
C	: 22,4 - 22,6%	C	: 22,50%
H	: 4,3 - 4,5%	H	: 4,35%
N	: 1,7 - 1,8%	N	: 1,75%

Tri-i-pentylammoniumwolframat:

WO ₃ gef.:	69,5 - 70,1%	WO ₃ ber.:	69,8%
C	: 22,2 - 22,8%	C	: 22,50%
H	: 4,2 - 4,5%	H	: 4,35%
N	: 1,66 - 1,69%	N	: 1,75%

Innerhalb der erreichbaren Analysengenauigkeit stimmen die Werte für alle drei Verbindungen ausgezeichnet überein. Die Umsetzung einer "echten" Metawolframatlösung mit Trialkylammoniumacetatlösungen führt also nicht zu einer grundlegenden Strukturänderung des Polyanions, sondern nur zu einer Protonierung. Das ist auch durchaus verständlich, denn es ist bekannt, daß das "echte" Metawolframat ein thermodynamisch äußerst stabiles Teilchen ist.

Schwierig zu beantworten ist die Frage, warum gerade in Gegenwart von Trialkylammoniumionen Salze mit protonierten Metawolframationen gefällt werden, während mit anorganischen Kationen solche Salze bisher nicht beobachtet wurden. Auch beim Studium der Titrationsen von "echten" Metawolframatlösungen mit OH⁻ mit Hilfe physikalisch-chemischer Meßmethoden konnte ein [HW₁₂O₃₈(OH)₂]⁵⁻ bisher nicht nachgewiesen werden. So ist die Salzbildung mit Trialkylammoniumionen wohl nur mit sterischen Gründen zu erklären. Diese Ionen haben einen weitaus größeren Raumbedarf als normale anorganische Kationen, und ihre Moleküle sind unsymmetrisch aufgebaut. Dennoch sollten [HW₁₂O₃₈(OH)₂]⁵⁻-Ionen auch in wässriger Lösung bereits existieren, damit es zur Salzbildung kommen kann. Wahrscheinlich liegen sie aber nur in einer sehr kleinen

Gleichgewichtskonzentration vor. Wegen der Schwerlöslichkeit der Trialkylammoniumsalze in Wasser genügt diese geringe Gleichgewichtskonzentration zur Fällung. Für die Löslichkeit der Tripentylammoniumverbindungen in Chloroform ist sicher auch der unsymmetrische Bau der Kationen verantwortlich. Das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform beweist, daß die Verbindungen praktisch undissoziiert gelöst sind. Sie stellen offenbar einen Übergang von einem Salz zu einer Komplexverbindung dar.

Sehr interessant ist die Bildung der (1:5)-Wolframate, über deren Anionengröße leider noch keine Aussagen gemacht werden können. Sie bilden sich nur bei der Fällung aus Trialkylammoniumacetatlösungen mit "rezenten" Wolframatlösungen oder bei der Hydrolyse von Wolframsäureester in Gegenwart von Trialkylaminen. Polywolframationen, die zwei negative Ladungen pro fünf Wolfram- atome tragen, wurden in wässriger Lösung noch nicht beobachtet. Vielleicht kommen sie in wässriger Lösung gar nicht vor. Offenbar entsteht bei der Fällung mit "rezenten" Wolframatlösungen zuerst ein instabiles Zwischenprodukt, vielleicht ein ψ -Metawolframat. In wässriger Lösung stabilisieren sich ψ -Metawolframationen unter Bildung des "echten" Metawolframations. Dieser Weg ist im wasserfreien organischen Solvens vielleicht nicht möglich, weil zum Aufbau des "echten" Metawolframations Wasser gehört, das in Form von OH-Gruppen gebunden ist. Die (1:5)-Wolframate sind, wie die IR-Spektren deutlich beweisen, frei von OH-Gruppen. Der Grund für die Bildung von Polywolframaten mit dem ungewöhnlichen Base-Säure-Verhältnis 1:5 ist also wahrscheinlich die Abwesenheit von Wasser.

Über die Struktur der (1:5)-Wolframate läßt sich natürlich bisher kaum etwas aussagen. Die Ähnlichkeit der Bandenfolge der IR-Spektren mit denen "echter" Meta-

wolframate gestattet vielleicht die Vermutung, daß in beiden Polywolframattypen ähnliche Baugruppen vorhanden sind. Interessant ist, daß in der Chemie der Iso- und Heteropolysäuren sowohl für den Strukturtyp $\text{Me}_5\text{O}_{16}^{y-}$ als auch für den Strukturtyp $\text{Me}_{10}\text{O}_{32}^{z-}$, also für Strukturen, die für das Polyanion der (1:5)-Wolframate in Frage kommen, jeweils ein bekanntes Beispiel existieren. In dem von A. Hüllen röntgenographisch untersuchten $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4/7\text{H}_2\text{O}$ enthält die Elementarzelle das Heteropolyion $\text{LiW}_4\text{O}_{16}^{7-}$. Möglicherweise könnte die Stelle des Li^+ durch ein W^{6+} eingenommen werden, wobei ein $\text{W}_5\text{O}_{16}^{2-}$ resultieren würde.

Der Typ $\text{Me}_{10}\text{O}_{32}^{z-}$ ist im $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ vertreten. Die Struktur des $(\text{NH}_4)_6\text{MnMo}_9\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurde von J.L.T. Waugh et al.²³⁾ aufgeklärt. Eine solche Struktur käme für ein $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ in Frage.

Die Klärung kann nur eine Röntgenstrukturanalyse bringen. Die röntgenographische Untersuchung der Tributylammonium-(1:5)-Wolframate wurde jetzt von A. Hüllen begonnen.

VII. Zusammenfassung

Bei der Umsetzung einer wässrigen Lösung von kristallisiertem Natriummetawolframat, $\text{Na}_6\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, mit einer Trialkylammoniumacetatlösung (Alkyl=n-Butyl, n-Pentyl oder i-Pentyl) werden farblose Niederschläge erhalten, die nach Umkristallisieren aus Methanol bzw. Äthanol die Zusammensetzung $[\text{HNR}_3]_5\text{HW}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$ haben. Die Verbindungen sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Methanol und Äthanol. Die Tripentylammoniumverbindungen lösen sich auch in Chloroform. Dampfdruckosmotrische Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß die Salze in diesem Lösungsmittel undissoziiert gelöst sind, das gefundene Molekulargewicht von 3900 entspricht dem des oben formulierten Dodekawolframats.

Bestätigt wird dieses Ergebnis durch Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge: $M_{\text{gef.}} = 4033$, die darüber hinaus beweisen, daß die Lösung einheitliche Teilchen enthält. Aus den IR-Spektren geht hervor, daß die Verbindungen Wasser in Form von OH-Gruppen gebunden enthalten. Die Ähnlichkeit der Spektren mit denen "echter" Alkalimetawolframate $\text{Me}_6^{\text{I}}\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$, beweist, daß es sich bei den Trialkylammoniumsalzen um "echte" Hydrogenmetawolframate mit dem Polyanion $[\text{HW}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{5-}$ handelt. Hydrogenmetawolframate waren bisher unbekannt.

Die Umsetzung der Trialkylammoniumacetatlösungen mit einer sogenannten "rezenten" Natriummetawolframatlösung, d.h. einer wässrigen Lösung von Natriummonowolframat $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die $1,5\text{H}^+$ pro WO_4^{2-} enthält, führt ebenfalls zu einer farblosen Fällung. Das Fällungsprodukt enthält ein Gemisch zweier oder mehrerer Polywolframate. Durch Umkristallisieren aus Methanol bzw. Äthanol lassen sich daraus nach längerer Zeit reine Produkte der Zusammensetzung $(\text{HNR}_3)_2\text{O} \cdot 5\text{WO}_3$ gewinnen.

Polywolframate mit dem Base-Säure-Verhältnis 1:5 wurden

bisher nur durch Hydrolyse von Wolfram(VI)-säure-tetramethylester in Gegenwart von Trialkylaminen erhalten. Die Gleichartigkeit der IR-Spektren zeigt, daß die jetzt dargestellten Verbindungen mit den durch Esterhydrolyse gewonnenen identisch sind. Die Salze sind unlöslich in Wasser, etwas löslich in Methanol und Athanol. Die Triäthylammoniumsalze lösen sich auch in Chloroform, aber bedeutend schwerer als die Hydrogenmetawolframate. Molekulargewichtsbestimmungen führten wegen der geringen Löslichkeit nicht zum Erfolg. Daher können über den Kondensationsgrad des Polyanions ($W_5O_{16}^{2-}$, $W_{10}O_{32}^{4-}$, $W_{15}O_{48}^{6-}$?), das diesen Salzen zugrunde liegt, noch keine Aussagen gemacht werden.

Die Bildungsweise der (1:5)-Wolframate und ihre eventuellen Strukturen wurden diskutiert.

VIII. Literaturverzeichnis

- 1) A. Laurent Compt. rend. 25, 538
Ann. Chim. Phys. 1847 (3), 21, 54
- 2) W. Gibbs Am. Chem. J. 1 (1879), 2, 218
- 3) P. Souchay Ann. chim. (Paris) 18, 11 (1943), 61
- 4) E.L. Simons Inorg. Chem. 3, 1079 (1964)
- 5) K.F. Jahr und E. Lothar, Ber. dtsh. chem. Ges.
71, 1127 (1938)
- 6) P. Scharner, Dissertation F.U.-Berlin (1965)
- 7) R. Kubens, Dissertation Humboldt-Universität Berlin
(1952)
- 8) P. Souchay, Ann. Chimie 18, 61 (1943) 18, 169, (1943)
- 9) G. Jander und U. Krücker, Z. anorg. allg. Chem.
265, 244 (1951)
- 10) G. Jander und F. Exner, Z. physik. Chem. A 190,
195 (1942)
- 11) O. Glemser et al., Z. Naturforschung 20b, 725 (1965)
- 12) A. Hüllen, Naturwiss. 51, 508 (1964)
- 13) K.F. Jahr und J. Fuchs, Chem. Ber. 96, 2457 (1963)
- 14) P. Witte, Dissertation F.U.-Berlin (1964)
- 15) K.F. Jahr, J. Fuchs, P. Witte und E.P. Flindt,
Chem. Ber. 98, 3588 (1965)
- 16) K.F. Jahr und J. Fuchs, Angew. Chem. 78, 725 (1966)
- 17) R. Oberhauser, Dissertation F.U.-Berlin (1967)
- 18) K.F. Jahr, J. Fuchs und R. Oberhauser, Chem. Ber. 101,
477 - 481 (1968)
- 19) G. Henning, Dissertation F.U.-Berlin (1968)
- 20) J. Fuchs und K.F. Jahr, Z. Naturforschung, 23b, 1380
(1968)
- 21) G. Schott, C. Harzdorf, Z. anorg. Chem. 288, 15 (1956)
- 22) A.V. Hill, Proceed. Royal Soc. London A 127, 9 (1930)
- 23) John L.T. Waugh, D.P. Shoemaker und L. Pauling
Acta Cryst. 7, 438, (1954)

Die vorliegende Arbeit wurde von November 1966 bis Mai 1968 am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. K.F. Jahr durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. K.F. Jahr, herzlich danken. Durch sein reges Interesse und durch seine ständige Unterstützung, sowie durch die Bereitstellung der Mittel wurde sie weitgehend gefördert.

Herrn Dr. J. Fuchs möchte ich sehr herzlich für seine zahlreichen Ratschläge danken.

Lebenslauf

Am 6.4.1933 wurde ich als Sohn des Dr. med. Johannes Birkholz und seiner Ehefrau Margarete, geb. Mühlberger, in Halberstadt geboren.

Von 1939 - 1943 besuchte ich die Grundschule in Frose/Anhalt, von 1943 bis zur Reifeprüfung 1952 die Oberschule in Aschersleben.

Nach mehrjähriger Tätigkeit als Lehrer an der Grundschule in Frose begann ich im Sommersemester 1956 das Chemiestudium an der Freien Universität Berlin, nachdem ich vorher 7 Monate wegen der, durch den Ortswechsel bedingten Gesetzesübertretungen, in Berlin-Rummelsburg inhaftiert gewesen war.

1963 begann ich am Institut für Anorganische Chemie meine Diplomarbeit über "Potentiometrische, spektral-photometrische und konduktometrische Untersuchungen über das chemische Verhalten der Polyvanadationen in sauren Lösungen".

Danach fertigte ich die vorliegende Dissertation an.

